

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-316183

(43)Date of publication of application : 09.12.1997

---

(51)Int.Cl.

C08G 63/183

C08G 63/78

C08G 63/80

C08G 63/80

C08G 63/85

---

(21)Application number : 08-139990

(71)Applicant : TELJIN LTD

(22)Date of filing : 03.06.1996

(72)Inventor : MIYAJIMA KAZUMOTO  
KURIHARA HIDEYORI

---

## (54) POLYBUTYLENE TEREPHTHALATE AND ITS PRODUCTION

(57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain polybutylene terephthalate excellent in wet heat resistance and hue selecting polybutylene terephthalate which does not contain an alkali or alkaline earth metal, satisfies a specific relation, and has a low terminal carboxyl group content.

**SOLUTION:** This polybutylene terephthalate is produced by melt polymn., has an intrinsic viscosity higher than 0.55, does not contain an alkali or alkaline earth metal, satisfies the relation:  $[\text{COOH}] \leq 16.5 \times [\eta] 0.8$  (wherein  $[\text{COOH}]$  is the terminal carboxyl group content of polybutylene terephthalate; and  $[\eta]$  is the intrinsic viscosity of polybutylene terephthalate), and is obtd. by subjecting an acid ester and a diol in a molar ratio of 1.1-1.6 to transesterification in the presence of a titanium catalyst to a conversion of 75-95%, advancing the condensation at 200-250°C under a vacuum of 300-0.1 Torr to a polymn. degree of 15 or higher, and advancing the polycondensation at 230-255°C under a vacuum of 3 Torr or lower with a thin-film evaporation means equipped with a rotating disk.

## **\* NOTICES \***

**JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.**

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.

3. In the drawings, any words are not translated.

---

## **DETAILED DESCRIPTION**

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to polybutylene terephthalate (it abbreviates to PBT hereafter) with low carboxyl terminal group concentration.

[0002]

[Description of the Prior Art] Thermoplastic polyester resin and the division PBT are excellent in chemical resistance and mechanical properties, and are widely used as industrial resin.

[0003] Generally PBT is manufactured by the direct polymerization method or an ester interchange method. A direct polymerization method is a method of forming a PBT precursor, carrying out a polycondensation under decompression of this PBT precursor subsequently, and manufacturing PBT by the direct esterification reaction of terephthalic acid and 1,4-butanediol. On the other hand, an ester interchange method is a method of carrying out the ester exchange reaction of the lower alkyl ester and 1,4-butanediol of terephthalic acid, forming a PBT precursor, carrying out a polycondensation under decompression of this PBT precursor subsequently, and manufacturing PBT.

[0004] However, also by PBT manufactured by which method, when there is a problem in hydrolysis resistance, for example, it uses it under heat-and-high-humidity atmosphere, endurance is made into a problem, a use is limited in many cases, and the PBT resin which was excellent in resistance to moist heat is demanded. In order to make this resistance to moist heat improve, it is effective to make carboxyl terminal group concentration low (low carboxylation). If carboxyl terminal group concentration is low, the byproduction of the tetrahydrofuran in a polycondensation reaction is stopped and it is advantageous also from the loss of 1,4-butanediol, and a point of recovery of a by-product.

[0005] And there is a solid-state-polymerization method as one of the effective means which make carboxyl terminal group concentration low. Many methods are proposed about the solid-state-polymerization method of PBT until now. For example, PBT is beforehand heat-treated below at solid-state-polymerization temperature for 4 hours or more, a degree of crystallinity is made into not less than 46%, and the method of carrying out solid state polymerization succeedingly is indicated by JP,57-2728,B. Although melt polymerization is suspended in the stage of intrinsic viscosity 0.1 - 0.55 dl/g to JP,6-172503,A and the method of carrying out post-solid state polymerization which once carried out cooling solidification is indicated, The energy and facility cost which solid state polymerization takes by such a conventional method are large, and are not preferred at an economical point.

[0006] On the other hand, although it is indicated by JP,57-147516,A that a PBT polymer with low carboxyl terminal group concentration is made into the manufacture place of PBT by adding an alkali (metal) compound, It is not [ a foreign matter existing (generating) and having an adverse effect on the stability of a polymer in many cases ] desirable. Although it is a stage before the decompression start for a polycondensation reaction and adding the first tin of oxalic acid as a catalyst is indicated in JP,59-86622,A, it is technical problems that hue gets worse by this and that an effect is small if it does not add so much.

[0007]

[Means for Solving the Problem] This invention persons reached this invention, as a result of inquiring wholeheartedly that a technical problem of conventional technology should be solved. That is, since PBT with low carboxyl terminal group concentration manufactured by a melt polymerization method was excellent in resistance to moist heat, the conventional technical problem acquired knowledge that it is solvable.

[0008] That is, in this invention, intrinsic viscosity manufactured without adding an alkaline metal and an alkaline earth metal compound by melt polymerization was larger than 0.55, and PBT with low carboxyl terminal group concentration which satisfies a relation of a following formula (1) found out excelling in resistance to moist heat and hue.

[0009]

$$[\text{COOH}] \leq 16.5 \times [\eta]^{0.8} \quad (1)$$

In PBT with the above-mentioned low carboxyl terminal group concentration, intrinsic viscosity  $[\eta]$  of PBT is the value computed from melt viscosity measured at 25 °C among orthochlorophenol.

[0010] carboxyl terminal group concentration ( $[\text{COOH}]$ ) -- a method of Aye Ko Knicks (A. Conix) -- {(it is a number of equivalent of Makromol.Chem, 26 volumes, and per polymer 10<sup>6</sup>g that were measured by 226 pages (1958)).}

[0011] When an example which will manufacture PBT of this invention if this invention is explained is shown, as the mole ratios 1.1-1.6 of dimethyl terephthalate and 1,4-butanediol, An ester exchange reaction is performed until 75 to 95% of methyl ester groups react under titanate acid tetra butoxide catalyst existence, It is made to react until a degree of polymerization (a degree of polymerization of number average molecular weight conversion computed from intrinsic viscosity is said) becomes 15 or more at temperature of 200-250 °C by the following process under the degree of vacuum 300 - a degree of vacuum of 0.1 Torr, Subsequently, its hand is run through its PBT (it is called a low-grade polymer) by stirring wings fixed to the axis of rotation, It fully stirs using a biaxial rotating-disk type film evaporator it was made to make it flow down a low-grade polymer through which its hand was run from stirring wings compulsorily by injecting inactive gas from stirring wings by an acute angle to stirring wings, and a polycondensation reaction is made to promote.

[0012] It is a thing, wherein a film evaporator used here has two or more slots toward a shaft center on these raising wings, Make it react with temperature of 230-255 °C, and 3 or less Torr of degrees of vacuum, and a degree of polymerization is raised, PBT (it is called the Nakashige union) is continuously extracted with a gear pump from an exit of this film evaporator, and a method which 230-250 °C and holding time pelletize continuously as less than for 5 minutes preferably less than for 10 minutes in temperature of the Nakashige union within transport piping can be illustrated. However, it is not limited in particular for a manufacturing method to this, and can manufacture by any method of a batch process and continuous system.

[0013] High-polymer PBT manufactured by carrying out solid state polymerization of the Nakashige union obtained by an above-mentioned manufacturing method has very low carboxyl terminal group concentration, its resistance to moist heat is high, and hue of PBT is also good, and it is also increasing solid-state-polymerization speed by leaps and bounds.

[0014] About with an intrinsic viscosity of 0.55 or less PBT, generally, carboxyl terminal group concentration is low and resistance to moist heat and its hue are good. Intrinsic viscosity of PBT manufactured by melt polymerization in this invention is larger than 0.55, is 0.6-1.4 preferably, and is 0.65-1.3 still more preferably. When separating from the range of said formula (1), carboxyl terminal group concentration of PBT is high, resistance to moist heat is bad, and hue also gets worse. When carboxyl terminal group concentration is remarkable and still higher, a polycondensation reaction at the time of melt polymerization and solid state polymerization may be checked.

[0015] as the range with carboxyl terminal group concentration preferred in this invention --  $[\text{COOH}] \leq 13.5 \times [\eta]^{0.8} \quad (2)$

It is  $[\text{COOH}] \leq 11.5 \times [\eta]^{0.8} \quad (3)$  still more preferably.



It comes out.

[0016]In this invention, when manufacturing PBT, it is carried out under existence of a catalyst or absence. When reacting using a catalyst, a titanate organic compound, an organotin compound, titanium tetrachloride compounds and such hydrolyzates, or an alcoholysis thing is used at least one or more sorts.

[0017]By carrying out solid state polymerization of the PBT in this invention, solid-state-polymerization speed increases by leaps and bounds. A PBT polymer manufactured by solid state polymerization has very low carboxyl terminal group concentration, and can manufacture high-polymer PBT economically. Under the present circumstances, although conditions in particular of preheating treatment and/or solid state polymerization are not limited, temperature in solid state polymerization is preferably good to consider [ 180-215 °C ] it as 185-210 °C. A chip size of PBT used in a solid-state-polymerization process has that preferred by which grain refining is carried out in a uniform size, and cylindrical shape, rectangular parallelepiped shape, or a spherical thing is preferred.

[0018]As an atmosphere at the time of preheating treatment and/or solid state polymerization, it is preferred to carry out under a vacuum or an inactive gas air current.

[0019]One sort, such as other thermoplastics, an additive agent, an inorganic bulking agent, and an organic bulking agent, or two sorts or more are made as for kneading \*\*\*\*\* to PBT of this invention with a kneading machine without a vent and a vent, etc. at PBT of this invention. PBT can use what was once cooled and carried out chip making, and also can be supplied to a kneading machine from a polycondensation reaction device with a direct molten state.

[0020]As other thermoplastics which can be blended with PBT of this invention, polyester system resin, polyamide system resin, polystyrene system resin, polycarbonate, polyacetal, etc. are illustrated. As an additive agent, fire-resistant auxiliary agents, such as fire retardant, such as a publicly known antioxidant, a spray for preventing static electricity, brominated polycarbonate, and a brominated epoxy compound, antimonous oxide, and antimony pentoxide, a plasticizer, lubricant, a release agent, colorant, a nucleus agent, etc. are illustrated. As an inorganic bulking agent, glass fiber, talc, mica, glass flakes, Alkali metal compounds, such as metallic compounds, such as carbon fiber, silica, an alumina fiber, clay, carbon black, kaolin, titanium oxide, iron oxide, antimony oxide, and alumina, potassium, and sodium, etc. are illustrated. As an organic bulking agent, aromatic polyester textiles, liquid crystallinity polyester fiber, etc. are illustrated.

[0021]

[Example]The example of this invention is shown below.

[0022]In the following examples etc., a part shows a weight section. Resistance to moist heat carries out priming processing of the chip of PBT at 98 °C, shows the reduction speed ( $\Delta\eta/\text{day}$ ) per day of intrinsic viscosity [ $\eta$ ], and shows that the one of resistance to moist heat where this value is smaller is good.

[0023][Example 1] An ester exchange reaction is performed until 85% of methyl ester groups react 100 copies of dimethyl terephthalates, 65 copies of 1,4-butanediol, and 0.08 copy of titanate acid tetra butoxide catalyst, Next, it was made to react to the degree of polymerization 35 at the temperature of 235 °C under the degree of vacuum 200 - the degree of vacuum of 1 Torr. Subsequently, the biaxial rotating-disk type film evaporator runs its hand through its low-grade polymer by the stirring wings fixed to the axis of rotation, and it was made to make it flow down the low-grade polymer through which its hand was run from stirring wings compulsorily by injecting inactive gas from stirring wings by an acute angle to stirring wings was used. And these \*\*\*\*\* raising wings are devices which have ten slots toward the shaft center. In this film evaporator, the low-grade polymer was made to react on with the temperature of 242 °C, degree-of-vacuum 1 Torr, and a stirring number of rotations of 10 rpm conditions, the degree of polymerization was raised, with the gear pump, PBT was extracted continuously and chip making was continuously carried out from the exit of this film evaporator. At this time, the temperature of PBT within transport piping was 243 °C, and holding time was for 2 minutes. The characteristic of the obtained polymer was shown in Table 1.

[0024]

[Table 1]

	ポリマー特性			耐環境性
	[ $\eta$ ]	[COOH]	色相	$\Delta$ [ $\eta$ ] / day
実施例 1	0.61	4.9	良好	0.002
" 2	0.89	8.4	良好	0.008
" 3	1.15	12.5	良好	0.022
" 4	0.71	8.8	良好	0.006
比較例 1	0.87	32.5	不良	0.041

[0025][Example 2] Using the same device as Example 1, 100 copies of dimethyl terephthalates, The esterification reaction was performed until 90% of methyl ester groups reacted 75 copies of 1,4-butanediol, and 0.09 copy of titanate acid tetra butoxide catalyst, and next, it was made to react to the degree of polymerization 53 at the temperature of 235 °C under the degree of vacuum 200 - the degree of vacuum of 1Torr. Using the biaxial rotating-disk type film evaporator, you made it react as a reaction condition at the temperature of 249 °C, degree-of-vacuum 0.5Torr, and the stirring number of rotations of 10 rpm, and the degree of polymerization was raised, from the exit of this film evaporator, with the gear pump, PBT was extracted continuously and chip making was carried out continuously. At this time, the temperature of PBT within transport piping was 248 °C, and holding time was for 2 minutes. The characteristic of the obtained polymer was written together to Table 1.

[0026][Example 3] An ester exchange reaction is performed until 95% of methyl ester groups react 100 copies of terephthalic acid, 110 copies of 1,4-butanediol, and 0.09 copy of titanate acid tetra butoxide catalyst, Next, it was made to react to the degree of polymerization 92 at the temperature of 240 °C under the degree of vacuum 200 - the degree of vacuum of 1Torr. Subsequently, 1 axis film evaporator runs its hand through its PBT by the stirring wings fixed to the axis of rotation, and it was made to make it flow down the low-grade polymer through which its hand was run from stirring wings compulsorily by injecting inactive gas from stirring wings by an acute angle to stirring wings was used. What was used at this time was this film evaporator that has 20 slots per wings toward the shaft center on these raising wings, was made to react at the temperature of 246 °C, degree-of-vacuum 0.5Torr, and the stirring number of rotations of 6 rpm, and raised the degree of polymerization. And from the exit of the film evaporator, with the gear pump, PBT was extracted continuously and chip making was carried out continuously. At this time, the temperature of PBT within transport piping was 244 °C, and holding time was for 3 minutes. The characteristic of the obtained polymer was written together to Table 1.

[0027][Example 4] Using the same device as Example 3, 100 copies of dimethyl terephthalates, The ester exchange reaction was performed until 88% of methyl ester groups reacted 75 copies of 1,4-butanediol, and 0.09 copy of titanate acid tetra butoxide catalyst, and next, it was made to react to the degree of polymerization 29 at the temperature of 240 °C under the degree of vacuum 200 - the degree of vacuum of 1Torr. Using 1 axis film evaporator, you made it react on with the temperature temperature of 248 °C, degree-of-vacuum 0.5Torr, and a stirring number of rotations of 6 rpm conditions, and the degree of polymerization was raised. After an appropriate time, from the exit of the film evaporator, with the gear pump, PBT was extracted continuously and chip making was carried out continuously. At this time, the temperature of 249 °C of PBT within transport piping and holding time were for 1 minute. The characteristic of the obtained polymer was written together to Table 1.

[0028][Comparative example 1] An ester exchange reaction is performed until 85% of methyl ester groups react 100 copies of dimethyl terephthalates, 65 copies of 1,4-butanediol, and 0.08 copy of titanate acid tetra butoxide catalyst, Next, it was made to react to the degree of polymerization 35 at the temperature of 235 °C under the degree of vacuum 200 - the degree of vacuum of 1Torr. Subsequently, with the vertical mold reactor of the method of the complete-mixing tub which has a stirrer, you made it react on with the temperature of 240 °C, degree-of-vacuum 1Torr, and a stirring number of rotations of 30 rpm conditions, and the degree of polymerization was raised. After that, from the exit of the film evaporator, with the gear pump, PBT was extracted continuously and chip making was carried out. At this time, the temperature of 240 °C of PBT within transport piping and holding time were for 1.5

minutes. The characteristic of the obtained polymer was shown in Table 1.

[0029][Example 5] After supplying the chip of PBT of Example 1 to the crystallization tub complete-mixing tub type [ with an agitator ] and making it crystallize at 190 °C for 2.5 hours, the packed column tub was supplied and solid state polymerization was carried out by the reaction temperature of 200 °C, and degree-of-vacuum 0.5Torr for 6 hours. [eta of the quality of the obtained polymer] is 1.11 dl/g, and [COOH(s)] are 1.9Eq/10<sup>6</sup>g.

Resistance to moist heat and hue were good.

[0030][Example 6] Solid state polymerization of the chip of PBT of Example 2 was carried out on the same conditions as Example 5. [eta of the quality of the obtained polymer] was 1.24 dl/g, [COOH(s)] were 2.9Eq/10<sup>6</sup>g, and resistance to moist heat and their hue were good.

[0031][Comparative example 2] Solid state polymerization of the chip of the PBT polymer of the comparative example 1 was carried out on the same conditions as Example 5. [eta of the quality of the obtained polymer] was 1.02 dl/g, [COOH(s)] were 28Eq/10<sup>6</sup>g, and resistance to moist heat and their hue were bad.

[0032]  
[Effect of the Invention]The intrinsic viscosity manufactured by melt polymerization is larger than 0.55, moreover PBT with low carboxyl terminal group concentration is excellent in resistance to moist heat, and hue is also good. Since there are also few byproductions of the tetrahydrofuran in melt polymerization, there are few losses of 1,4-butanediol and recovery of a by-product is easy. By carrying out solid state polymerization of the PBT manufactured by melt polymerization, carboxyl terminal group concentration is very low, good high-polymer PBT of hue is obtained, and since the rate of polymerization at the time of solid state polymerization is also quick, efficient operation is possible.

---

[Translation done.]

(51)Int.Cl. <sup>9</sup>	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所	
C 0 8 G 63/183	N M Z		C 0 8 G 63/183	N M Z	
63/78	N M N		63/78	N M N	
63/80	N L N		63/80	N L N	
	N M L			N M L	
63/85	N M W		63/85	N M W	
審査請求 未請求 請求項の数6 O L (全 5 頁)					
(21)出願番号	特願平8-139990		(71)出願人	000003001 帝人株式会社 大阪府大阪市中央区南本町1丁目6番7号	
(22)出願日	平成8年(1996)6月3日		(72)発明者	宮嶋 一元 愛媛県松山市北吉田町77番地 帝人株式会 社松山事業所内	
			(72)発明者	栗原 英資 愛媛県松山市北吉田町77番地 帝人株式会 社松山事業所内	
			(74)代理人	弁理士 前田 純博	

(54)【発明の名称】 ポリブチレンテレフタレート及びその製造方法

(57)【要約】

【課題】 アルカリ金属やアルカリ土類金属を使用することなくポリブチレンテレフタレート (P B T) のカルボキシル末端基濃度の低い、換言すれば耐湿熱性に優れたものを得ること。

【解決手段】 固有粘度 (V) が0.55dl/g以上であって、カルボキシル末端基濃度 (C:当量/10<sup>5</sup>g) が次式

$$C \leq 16.5 \times V^{0.8}$$

を満足する関係にあるもの。特定の重合反応工程によって酸価の低いP B Tが得られる。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 熔融重合で製造された固有粘度が0.5より大きく、しかもアルカリ金属及び／又はアルカリ土類金属を含まないものであって、下記式(1)で示されるポリブチレンテレフタレート。

$$[\text{COOH}] \leq 16.5 \times [\eta]^{0.4} \quad (1)$$

(式中、 $[\text{COOH}]$ はポリブチレンテレフタレートのカルボキシル末端基濃度を、 $[\eta]$ はポリブチレンテレフタレートの固有粘度を示す。)

【請求項2】 請求項1に記載のポリブチレンテレフタレート(中重合体)を更に固相重合して得られるポリブチレンテレフタレート。

【請求項3】 原料のテレフタル酸ジアルキルエステルと1,4-ブタンジオールとのモル比を1:1、1~1.6とし、チタン系触媒の存在下にエステル基の75~95%が反応するまでエステル交換反応を行わせ、次いで温度200~250℃、真空度300~0.1 Torrの加熱真空下で重合度(固有粘度から算定される数平均重合度)が15以上となるまで重縮合反応せしめて低重合体を得、該低重合体を攪拌手段により攪拌し、更に回転円板を備えた薄膜蒸発手段に導き、該薄膜蒸発手段において前記低重合体を温度230~255℃、真空度3 Torr以下の加熱真空下で更に重縮合反応せしめて所定の重合度を有する中重合体となし、前記薄膜蒸発手段の出口より該中重合体を輸送手段により搬出し、連続的にペレット化する工程からなるポリブチレンテレフタレートの製造方法。

【請求項4】 請求項3において、低重合体を回転軸に固定した攪拌翼によって掻き上げ、掻き上げた低重合体を、該攪拌翼に対し鋭角となる方向から該低重合体に対し不活性ガスを噴射して、該攪拌翼より流下せしめる機能を備えた薄膜蒸発手段を用いるポリブチレンテレフタレートの製造方法。

【請求項5】 2軸回転円板を備え、しかも掻き上げ機能を有する攪拌翼が回転軸の中心に向って複数の溝を備えてなる薄膜蒸発手段を用いることを特徴とするポリブチレンテレフタレートの製造方法。

【請求項6】 薄膜蒸発手段の出口から中重合体を抜き出す際に、輸送手段の一つとしてギアポンプを用い、該中重合体の輸送手段内における温度を230~250℃の範囲、滞留時間が10分間以内とし、可及的速やかにペレット化することを特徴とする請求項3に記載のポリブチレンテレフタレートの製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、カルボキシル末端基濃度が低いポリブチレンテレフタレート(以下、PBTと略す)に関する。

【0002】

【従来技術とその課題】熱可塑性ポリエステル樹脂、と

りわけPBTは耐薬品性、機械的性質に優れ、工業用樹脂として広く用いられている。

【0003】PBTは、一般に、直接重合法又はエステル交換法によって製造される。直接重合法は、テレフタル酸と1,4-ブタンジオールとの直接エステル化反応によってPBT先駆体を形成し、次いでこのPBT先駆体を減圧下で重縮合させてPBTを製造する方法である。他方、エステル交換法は、テレフタル酸の低級アルキルエステルと1,4-ブタンジオールとをエステル交換反応させてPBT先駆体を形成し、次いでこのPBT先駆体を減圧下で重縮合させてPBTを製造する方法である。

【0004】しかし、いずれの方法で製造されたPBTでも、耐加水分解性に問題があり、例えば高温多湿雰囲気下で使用する場合に耐久性が問題とされ、用途が限定されることが多く、耐湿熱性の優れたPBT樹脂が要求されている。この耐湿熱性を向上せしめるには、カルボキシル末端基濃度を低くすること(低カルボキシル化)が有効である。またカルボキシル末端基濃度が低いと重縮合反応におけるテトラヒドロフランの副生が抑えられ、1,4-ブタンジオールの損失及び副生物の回収の点からも有利である。

【0005】そして、カルボキシル末端基濃度を低くする有効手段の一つとして固相重合法がある。今までにPBTの固相重合法について多くの方法が提案されている。例えば、特公昭57-2728号公報には、PBTを予め固相重合温度以下で4時間以上加熱処理して結晶化度を46%以上とし、引き続き固相重合する方法が開示されている。更に、特開平6-172503号公報には、固有粘度0.1~0.55 dl/gの段階で熔融重合を停止し、一旦冷却固化させた後固相重合する方法が開示されているが、このような従来方法では、固相重合に要するエネルギー、設備コストが大きく、経済的な点でも好ましくない。

【0006】他方、特開昭57-147516号公報には、PBTの製造地にアルカリ(金属)化合物を添加することにより、カルボキシル末端基濃度の低いPBT重合体ができることが開示されているが、異物が存在(発生)して重合体の安定性に悪影響を及ぼすことが多く望ましくない。また特開昭59-86622号公報では重縮合反応のための減圧開始前の段階で、触媒としてシュウ酸第一スズを添加することが開示されているが、これにより色相が悪化すること、多量に添加しなければ効果が小さいことが課題である。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、従来技術の課題を解決すべく鋭意検討した結果本発明に到達した。即ち、熔融重合法で製造されたカルボキシル末端基濃度の低いPBTは耐湿熱性に優れるため、従来課題は解決できるとの知見を得た。



【0008】即ち、本発明では溶融重合でアルカリ金属及びアルカリ土類金属化合物を添加することなく製造された固有粘度が0.55より大きく、下記式(1)の関係を満足するカルボキシル末端基濃度の低いPBTは、耐湿熱性、色相に優れていることを見出した。

【0009】

$$[\text{COOH}] \leq 16.5 \times [\eta]^{0.8} \quad (1)$$

上記のカルボキシル末端基濃度の低いPBTにおいて、PBTの固有粘度 $[\eta]$ は、オルソクロロフェノール中25℃で測定した溶融粘度から算出した値である。

【0010】カルボキシル末端基濃度 $[\text{COOH}]$ は、エイ・コニックス(A. Conix)の方法{Makromol. Chem. 26巻, 226頁(1958)}によって測定したポリマー10<sup>4</sup>gあたりの当量数である。

【0011】本発明を説明すると、本発明のPBTを製造する例を示すと、ジメチルテレフタレートと1,4-ブタンジオールのモル比1.1~1.6として、チタン酸テトラブトキサイド触媒存在下でメチルエステル基の75~95%が反応するまでエステル交換反応を行い、次の工程で温度200~250℃で真空度300~0.1 Torrの真空度下で重合度(固有粘度から算出される数平均分子置換算の重合度をいう)が15以上になるまで反応させ、次いで回転軸に固定した攪拌翼によってPBT(低重合体という)を掻き上げ、掻き上げた低重合体を攪拌翼より不活性ガスを攪拌翼に対して鋭角で噴射することにより強制的に攪拌翼より流下させるようにした2軸回転円板式薄膜蒸発器を用いて十分に攪拌し、重縮合反応を促進せしめる。

$$[\text{COOH}] \leq 13.5 \times [\eta]^{0.8} \quad (2)$$

さらに好ましくは、

$$[\text{COOH}] \leq 11.5 \times [\eta]^{0.8} \quad (3)$$

である。

【0016】本発明において、PBTを製造する際、触媒の存在下又は不存在下で行われる。触媒を用いて反応する際、有機チタネート化合物、有機スズ化合物、四塩化チタン化合物及びこれらの加水分解物あるいは加アルコール分解物等を少なくとも1種以上用いる。

【0017】本発明におけるPBTを固相重合することで、固相重合速度は飛躍的に増加する。固相重合により製造されたPBT重合体はカルボキシル末端基濃度が極めて低く、高重合度のPBTを経済的に製造することができる。この際、予備加熱処理及び/又は固相重合の条件は、特に限定されないが、固相重合における温度は180~215℃、好ましくは185~210℃とするのがよい。また固相重合過程で用いるPBTのチップサイズは、均一な大きさで細粒化されているものが好ましく、円柱状、直方体状又は球状であることが好ましい。

【0018】また、予備加熱処理及び/又は固相重合時の雰囲気としては、真空下又は不活性ガス気流下で行う

\* 【0012】ここで用いる薄膜蒸発器は、該掻き上げ翼に複数の溝を回転軸中心に向って有していることを特徴とするもので、温度230~255℃、真空度3 Torr以下で反応せしめて重合度を高め、該薄膜蒸発器の出口よりPBT(中重合体という)をギアポンプで連続的に抜き出し、輸送配管内での中重合体の温度が230~250℃、滞留時間が10分間以内、好ましくは5分間以内として連続的にペレット化する方法が例示できる。しかし、製造方法については特にこれに限定されるものではなく、回分式、連続式のいずれの方法でも製造できる。

【0013】また、上述の製造方法によって得られた中重合体を固相重合して製造された高重合度のPBTは、カルボキシル末端基濃度が極めて低く、耐湿熱性が高く、色相も良好であり、固相重合速度も飛躍的に増加している。

【0014】固有粘度0.55以下のPBTについては、一般にカルボキシル末端基濃度は低く、耐湿熱性、色相ともよい。本発明における溶融重合で製造されたPBTの固有粘度は0.55より大きく、好ましくは0.6~1.4であり、さらに好ましくは0.65~1.3である。また前記式(1)の範囲をはずれる場合、PBTのカルボキシル末端基濃度が高く、耐湿熱性は悪く、色相も悪化する。さらにカルボキシル末端基濃度が著しく高い場合、溶融重合時及び固相重合時の重縮合反応を阻害することがある。

【0015】本発明において、カルボキシル末端基濃度の好ましい範囲としては、

ことが好ましい。

【0019】本発明のPBTには、他の熱可塑性樹脂、添加剤、無機充填剤、有機充填剤等の1種又は2種以上を、本発明のPBTに、ベント付又はベント無しの混練機などで練込むことができる。PBTは、一旦冷却しチップ化したものが使用できるほか重縮合反応装置から直接溶融状態のまま混練機へ供給することができる。

【0020】本発明のPBTに配合することが可能な他の熱可塑性樹脂としては、ポリエステル系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリスチレン系樹脂、ポリカーボネート、ポリアセタールなどが例示される。また添加剤としては、公知の酸化防止剤、帯電防止剤、臭素化ポリカーボネート、臭素化エポキシ化合物等の難燃剤、三酸化アンチモン、五酸化アンチモンなどの難燃助剤、可塑剤、潤滑剤、離型剤、着色剤、結晶核剤などが例示される。また、無機充填剤としては、ガラス繊維、タルク、マイカ、ガラスフレークス、カーボン繊維、シリカ、アルミナ繊維、クレー、カーボンブラック、カオリン、酸化チ

タン、酸化鉄、酸化アンチモン、アルミナ等の金属化合物、カリウム、ナトリウムなどのアルカリ金属化合物等が例示される。有機充填剤としては、芳香族ポリエステル繊維、液晶性ポリエステル繊維等が例示される。

# 【0021】

【実施例】以下に本発明の実施例を示す。

【0022】以下の実施例等において、部は重量部を示す。耐湿熱性は、PBTのチップを98℃で沸水処理し、固有粘度 $[\eta]$ の1日当りの減少速度( $\Delta[\eta]/\text{day}$ )を示し、この値が小さい方が耐湿熱性が良好であることを示す。

【0023】【実施例1】テレフタル酸ジメチル100部、1,4-ブタンジオール65部及びチタン酸テトラブトキサイド触媒0.08部をメチルエステル基の85%が反応するまでエステル交換反応を行い、次に温度235℃で真空度200~1 Torrの真空度下で重合度\*

	ポリマー特性			耐湿熱性
	$[\eta]$	[COOH]	色相	$\Delta[\eta]/\text{day}$
実施例1	0.61	4.9	良好	0.002
2	0.89	8.4	良好	0.008
3	1.15	12.5	良好	0.022
4	0.71	8.8	良好	0.005
比較例1	0.87	32.5	不良	0.041

【0025】【実施例2】実施例1と同一の装置を用い、テレフタル酸ジメチル100部、1,4-ブタンジオール75部及びチタン酸テトラブトキサイド触媒0.09部をメチルエステル基の90%が反応するまでエステル化反応を行い、次に温度235℃で真空度200~1 Torrの真空度下で重合度53まで反応させた。更に2軸回転円板式薄膜蒸発器を用い、反応条件として温度249℃、真空度0.5 Torr、攪拌回転数10rpmで反応せしめて重合度を高め、該薄膜蒸発器の出口よりPBTをギアポンプで連続的に抜き出し、連続的にチップ化した。このとき、輸送配管内でのPBTの温度は248℃、滞留時間は2分間であった。得られたポリマーの特性を表1に併記した。

【0026】【実施例3】テレフタル酸100部、1,4-ブタンジオール110部及びチタン酸テトラブトキサイド触媒0.09部をメチルエステル基の95%が反応するまでエステル交換反応を行い、次に温度240℃で真空度200~1 Torrの真空度下で重合度92まで反応させた。次いで回転軸に固定した攪拌翼によってPBTを掻き上げ、掻き上げた低重合体を攪拌翼より不活性ガスを攪拌翼に対して鋭角で噴射することにより強制的に攪拌翼より流下させるようにした1軸薄膜蒸発器を用いた。このとき使用したものは該掻き上げ翼に翼当り20個の溝を回転軸中心に向って有している該薄膜蒸発器であり、温度246℃、真空度0.5 Torr、攪拌回転数6rpmで反応せしめて重合度を高めた。そし

\*35まで反応させた。次いで回転軸に固定した攪拌翼によって低重合体を掻き上げ、掻き上げた低重合体を攪拌翼より不活性ガスを攪拌翼に対して鋭角で噴射することにより強制的に攪拌翼より流下させるようにした2軸回転円板式薄膜蒸発器を用いた。そして該掻き上げ翼は10個の溝を回転軸中心に向って有している装置である。この薄膜蒸発器において、低重合体を温度242℃、真空度1 Torr、攪拌回転数10rpmの条件で反応せしめて重合度を高め、該薄膜蒸発器の出口よりPBTをギアポンプで連続的に抜き出し、連続的にチップ化した。このとき、輸送配管内でのPBTの温度は243℃、滞留時間は2分間であった。得られたポリマーの特性を表1に示した。

# 【0024】

【表1】

て薄膜蒸発器の出口よりPBTをギアポンプで連続的に抜き出し、連続的にチップ化した。このとき、輸送配管内でのPBTの温度は244℃、滞留時間は3分間であった。得られたポリマーの特性を表1に併記した。

【0027】【実施例4】実施例3と同一の装置を用い、テレフタル酸ジメチル100部、1,4-ブタンジオール75部及びチタン酸テトラブトキサイド触媒0.09部をメチルエステル基の88%が反応するまでエステル交換反応を行い、次に温度240℃で真空度200~1 Torrの真空度下で重合度29まで反応させた。1軸薄膜蒸発器を用い、温度248℃、真空度0.5 Torr、攪拌回転数6rpmの条件で反応せしめ重合度を高めた。しかる後薄膜蒸発器の出口よりPBTをギアポンプで連続的に抜き出し、連続的にチップ化した。このとき、輸送配管内でのPBTの温度249℃、滞留時間は1分間であった。得られたポリマーの特性を表1に併記した。

【0028】【比較例1】テレフタル酸ジメチル100部、1,4-ブタンジオール65部及びチタン酸テトラブトキサイド触媒0.08部をメチルエステル基の85%が反応するまでエステル交換反応を行い、次に温度235℃で真空度200~1 Torrの真空度下で重合度35まで反応させた。次いで攪拌器を有する完全混合槽方の縦型反応器で、温度240℃、真空度1 Torr、攪拌回転数30rpmの条件で反応せしめて重合度を高めた。その後薄膜蒸発器の出口よりPBTをギアポンプ

で連続的に抜き出しチップ化した。このとき、輸送配管内でのPBTの温度240℃、滞留時間は1.5分間であった。得られたポリマーの特性を表1に示した。

【0029】【実施例5】実施例1のPBTのチップを攪拌機付きの完全混合槽型の結晶化槽に供給し、190℃で2.5時間結晶化させた後、充填塔槽に供給し反応温度200℃、真空度0.5 Torrで6時間固相重合した。得られたポリマーの品質は、 $[\eta]$ が1.1 dl/gで、 $[\text{COOH}]$ は1.9当量/10<sup>6</sup> gであり、耐湿熱性、色相とも良好であった。

【0030】【実施例6】実施例2のPBTのチップを実施例5と同一条件で固相重合した。得られたポリマーの品質は $[\eta]$ が1.24 dl/gで、 $[\text{COOH}]$ は2.9当量/10<sup>6</sup> gであり、耐湿熱性、色相とも良好であった。

【0031】【比較例2】比較例1のPBT重合体のチップを実施例5と同一条件で固相重合した。得られたポリマーの品質は $[\eta]$ が1.02 dl/gで、 $[\text{COOH}]$ は28当量/10<sup>6</sup> gであり、耐湿熱性、色相とも悪かった。

【0032】

【発明の効果】溶融重合で製造された固有粘度が0.55より大きく、しかもカルボキシル末端基濃度が低いPBTは、耐湿熱性に優れ、色相も良好である。また溶融重合におけるテトラヒドロフランの副生も少ないため、1,4-ブタンジオールの損失が少なく、副生物の回収が容易である。溶融重合で製造されたPBTを固相重合することで、カルボキシル末端基濃度が極めて低く、色相の良好な高重合度PBTが得られ、固相重合時の重合速度も速いため、効率的な運転が可能である。